

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-199486

(43)Date of publication of application : 30.08.1991

(51)Int.Cl.

D21H 13/28  
C08B 37/00  
D01F 1/10  
D01F 9/00  
D21F 13/00  
D21H 13/32

(21)Application number : 01-336898

(71)Applicant : INA SHOKUHIN KOGYO KK

(22)Date of filing : 26.12.1989

(72)Inventor : TSUKAGOSHI HIROSHI

## (54) PAPER AND BINDER FIBER COMPOSED OF WATER-SOLUBLE POLYSACCHARIDES AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To readily obtain paper composed of water-soluble polysaccharides by blowing an aqueous solution of the water-soluble polysaccharides into a hydrophilic solvent slightly dissolving the water-soluble polysaccharides and forming sheets of paper from the resultant fibrous precipitates.

CONSTITUTION: An aqueous solution of water-soluble polysaccharides (preferably agar, carrageenan, etc., at 0.10-15.0wt.% concentration and 0-90° C) is blown into a hydrophilic solvent (preferably at a solvent composed of methanol, ethanol, etc., at 0-70° C temperature) slightly dissolving the water-soluble polysaccharides to form fibrous precipitates, which are then formed into sheets of paper. Alternatively, water is added thereto in forming the sheets of paper to afford binder fiber of a self-nond bonding fibrous material.

R25.1

(19) 日本国特許庁 (JP)      (11) 特許出願公開  
 (20) 公開特許公報 (A)      平3-199486

(5) Int. Cl. 5

D 21 H 13/28  
 C 08 B 37/00  
 D 01 F 1/10  
 9/00  
 D 21 F 13/00  
 D 21 H 13/32

識別記号

府内整理番号

(4) 公開 平成3年(1991)8月30日

Z

7624-4C  
 7199-4L  
 7199-4L  
 8929-4L

7003-4L D 21 H 5/20

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁) F

(6) 発明の名称

水溶性多糖類よりなる紙及びバインダー繊維並びにそれらの製造方法

(2) 特願 平1-336898

(2) 出願 平1(1989)12月26日

(7) 発明者

塚越覓 長野県伊那市西春近5074番地 伊那食品工業株式会社内

(7) 出願人

伊那食品工業株式会社 長野県伊那市西春近5074番地

(7) 代理人

弁理士 唐木淨治

明細書

1. 発明の名称

水溶性多糖類よりなる紙及びバインダー繊維並びにそれらの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性多糖類に対して難溶性を示し且つ親水性を示す溶媒に、前記水溶性多糖類の水溶液を加えることにより得られた組織状沈殿物を主要構成体としたことを特徴とする水溶性多糖類よりなる紙。

(2) 請求項(1)記載の繊維状沈殿物を実質的に自己接着性を有しない繊維材料のバインダーとした水溶性多糖類よりなるバインダー繊維。

(3) 前記水溶性多糖類は、寒天、カラギナン、フーセレラン、アルギン酸、アルギン酸塩、アルギン酸の誘導体、ローカストビーンガム、タラガム、タマリンドガム、グーガム、キサンタンガム、アラビアガム、カードラン、ジェラニガム、ベクチン及びブルランから選択される

1 以上の物質である請求項(1)記載の水溶性多糖類よりなる紙。

(4) 前記溶媒は、メタノール、エタノール、ブロノール、イソプロパノール、ブタノール及びアセトンから選択される1の物質である請求項(1)記載の水溶性多糖類よりなる紙。

(5) 水溶性多糖類に対して難溶性を示し且つ親水性を示す溶媒中に、前記水溶性多糖類の水溶液を吹き出して繊維状沈殿物を形成させ、前記溶媒中又は前記溶媒と水との混合液中にて前記繊維状沈殿物を抄造して紙状とすることを特徴とする水溶性多糖類よりなる紙の製造方法。

(6) 前記繊維状沈殿物を形成させる溶媒は、濃度が水溶性多糖類の水溶液と前記溶媒との和に対して、50.0~99.9重量%の範囲にあり、且つ温度が0~70℃の範囲にある請求項(5)記載の水溶性多糖類よりなる紙の製造方法。

(7) 前記水溶性多糖類は、濃度が0.10~15.0重量%の範囲にあり、且つ温度が0~90℃の範囲にある請求項(5)記載の水溶性多糖類よりなる紙

の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、水溶性多糖類よりなる紙及びバインダー繊維並びにそれらの製造方法に関する。

#### [従来の技術]

セルロース系繊維以外の多糖類を主材とした紙及びその製造方法は、現時点では知られていない。これらの多糖類のうち、温水溶解しかつゲル化能を有する多糖類に、アラビアガム、ブルラン、澱粉及びゼラチンより選ばれた物質を積層したフィルム状成形物が、特開昭60-16336号公報において知られている。また、これらの多糖類のうちアルギン酸塩とアルギン酸の誘導体との混合物であって、非水溶性のヒドロゲル系バインダー繊維としたものは、特開昭62-141199号公報及び特開昭63-12718号公報において公知である。

このフィルム状成形物は、可食性を有し、食品包装として使用するものである。このフィル

ム状成形物は、温水溶解性であり、水にぬれたときべたついたり指紋がついたりすることなく、水と接触しても充分なフィルム強度を有し、高いガス遮断性、透明性、ヒートシール性等を有するものであるから、食品包装の1つの方向としての簡易包装化及び即席化を満足するものである。

また、これらヒドロゲル系バインダー繊維は、自己接着性を有しないかあるいは有していても非常に小さいために、単独で抄造することができないバルブ状物や短繊維を抄造するのに用いられるものである。

このヒドロゲル系バインダー繊維は、乾燥状態では繊維間結合力を有し紙としての形状を保持するが、水中では水を吸ってヒドロゲルとなり、繊維間結合力を失う。従って、ヒドロゲル系バインダー繊維は、水洗トイレでのフラッシュエジェクタからの水流程度の剪断力で、従来困難とされていたバルブ状物、短繊維等の個々の繊維にまで分散できるものである。

#### [発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上述のフィルム状成形物は、フィルムであって繊維ではないから、通気性を必要とする場合には使用することができない。また、このフィルム状成形物は、これを製造するのに、水溶液をそのまま乾燥するものであるため、装置自体がおおがかりとなり、燃費も高くなる。

また、上述のヒドロゲル系バインダー繊維は、バインダーであって紙そのものを構成しない。紙にするには、他のバルブ状物、短繊維が必要となる。従って、これらバルブ状物、短繊維を兼う用途には使用することができない。更に、このバインダー繊維は、アルギン酸塩とアルギン酸の誘導体との混合物であるから、材料が限定されており、他の水溶性多糖類では使用できない。

#### [課題を解決するための手段]

本発明者は、長年に亘り種々の特性を持った寒天及びこれ以外のゲル化剤並びにこれらの製

造方法について研究を続けてきた。そして、本発明者は、寒天、カラギナン等の水溶性天然高分子化合物のみで紙を製造したり、又はセルロース系のバルブ状物や短繊維と複合して紙を製造することは、これら水溶性天然高分子化合物の用途の拡大になるため、水溶性天然高分子化合物にて紙を作るべく鋭意研究を行なった。この結果、本願出願人による特願昭62-155925号において開示された内容を応用し、アルコール類中に水溶性多糖類がゾル状態にある水溶液を吹き出すことにより、水溶性多糖類を繊維状に沈殿させ、それを抄けば紙を製造することができるを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、水溶性多糖類に対して難溶性を示し且つ親水性を示す溶媒に、前記水溶性多糖類の水溶液を加えることにより得られた繊維状沈殿物を主要構成体としたことを特徴とする水溶性多糖類よりなる紙である。

また、この水溶性多糖類よりなる紙は、水溶

性多糖類に対して難溶解性を示し且つ親水性を示す溶媒中に、前記水溶性多糖類の水溶液を吹き出して纖維状沈殿物を形成させ、前記溶媒中又は溶媒と水との混合液中にて前記纖維状沈殿物を抄造して紙状とすることを特徴とする製造方法によって作られる。

本発明に用いられる水溶性多糖類は、寒天、カラギナン、ファーセレラン、アルギン酸、アルギン酸塩、アルギン酸の誘導体、ローカストビーンガム、タラガム、タマリンドガム、グアガム、キサンタンガム、アラビアガム、カードラン、ジェンガム、ベクチン及びアルランの単独又はこれらのうち2種類以上の混合物からなり、水又は熱水に溶けるものである。上記の各水溶性多糖類は、従来方法によって製造されたものであれば特に限定されない。しかし、水溶性多糖類よりなる紙が可食性を必要とする場合は、食用としても毒のないものでなければならぬ。本発明で用いられる溶媒は、上記の水溶性多糖類に対して難溶解性を示し、且つ水に

対しては親水性を示すものであれば、特に限定されない。通常、低級アルコール類のうちメタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、ブタノールが使用される。又、ケトン類でも良く、一般には水溶性多糖類よりなる紙を食品用として用いる場合はエタノール、その他他の用途ではアセトンが使用される。

次に、水溶性多糖類よりなる紙の製造方法について述べる。まず、上述の水溶性多糖類の中から、1又は複数を選択し水に入れ、加熱攪拌して水溶液とする。この際、水溶性多糖類のソル状態を保つ温度範囲は、水溶性多糖類の種類によりその最適温度範囲が若干異なり、その水溶液の温度によっても異なるので、水溶性多糖類の種類に応じてあらかじめ決定すれば良く、一般には0～90℃の範囲、上記温度が低い場合、寒天、カラギナンのようなゲル化性のある多糖類にあってはゲル化することになり、また、上記温度が高いとアルコール等の溶媒が蒸発するなどの障害が起こる。また、水溶性多糖類の

水溶液の濃度は0.1～15重量%の範囲で選択することになる。この事はあとで述べる溶媒の添加量と関係し、水溶性多糖類の水溶液の濃度が高ければ、溶媒量を少なくすることができます。

次に、上述の溶媒の中から1つの溶媒を選択し、この溶媒を0～70℃の範囲から選んだ温度に加熱する。

この溶媒の濃度は、水溶性多糖類の水溶液と溶媒との和に対して50.0～99.9重量%、好みしくは70～75重量%の範囲になるように常に調整されるのが良い。この理由は、溶媒に水溶性多糖類の水溶液が加わることにより、溶媒の濃度が低下し、ソル状態の水溶性多糖類の沈殿効果が低下するのを防ぐためである。

そして、上述の水溶性多糖類の水溶液を、例えば、ギヤーポンプ等により定量的に多数のノズルを備えた紡糸口金から上述の溶媒中に吹き出し、繊維状沈殿物を得る。この溶媒を冷却し溶媒中の纖維状沈殿物を混濁させ、すなわち、分散させて網にて抄き紙状にして、これを乾燥

させれば、本発明の水溶性多糖類よりなる紙を製造することができる。尚、上述の水溶性多糖類の水溶液を、例えば、ギヤーポンプ等により定量的にスリットから上述の溶媒中に吹き出し、フィルム状沈殿物を得てこれを乾燥して水溶性多糖類よりなるフィルムを得ても何らさしつかえない。

また、水溶性多糖類よりなるバインダー繊維は、上述の網に抄き上げる時水を加え、溶媒とのバランスによりこの多糖類の一部を水可溶化させて、バインダー繊維とすることもできる。更に、このバインダー繊維は、水を加えることなく抄き上げた状態で霧状に水を噴霧することにより、接着性を上げてバインダー繊維とすることもできる。

#### 【作用】

水溶性多糖類に対して難溶解性を示し且つ親水性を示す溶媒に、水溶性多糖類の水溶液を加えると、この水溶液中の水は溶媒側に取り込まれ、水溶性多糖類は溶媒により纖維状沈殿物と

なり、この繊維状沈殿物は紙の主たる構成体になる。

〔効 果〕

以上詳述したように、本発明の水溶性多糖類よりなる紙によれば、ほとんどすべての水溶性多糖類を製紙化して紙とすることができます。従って、紙素材としてセルロース系の多糖類等、すなわち、水溶性でない素材を用いなくても紙を作ることができる。このため、セルロース系の多糖類等を謙う用途、例えば、シート食品、医薬品のDDS基材等に使用することができる。

また、それぞれの水溶性多糖類の特性を紙に応用して、例えば、寒天、ジェランガム、カードラン等は、冷水不溶性の特性があり、グーガム、アラビアガム、キサンタンガム等は冷水溶性があり、更にこれらを複合することにより溶解温度、溶解速度をコントロールすることができる。このため、必要に応じて紙の特性を変え、可食性のある食品包装材料、種子シート

スル（口径0.1mmφ）を介して水溶性多糖類の水溶液を間欠的に吹き出す。エタノールを冷却しエタノール中に生成した繊維状沈殿物を分散し、20メッシュの抄き網（20cm×20cm口）にて抄き、紙状にして乾燥して、水溶性多糖類よりなる紙を作る。

実施例2

カラギナン1.5部及びローカストビーンガム1部を水97.5部に加えて、実施例1と同様な方法にて水溶性多糖類よりなる紙を作る。

実施例3

寒天1.5部及びローカストビーンガム1.0部を水97.5部に加えて、実施例2と同様な方法にて水溶性多糖類よりなる紙を作る。

実施例4

アルギン酸ナトリウム1部及びアセチル化アルギン酸ナトリウム、2.5部を水95.5部に加えて、実施例1と同様な方法にて水溶性多糖類よりなる紙を作る。

実施例5

その他の包装材とすることができる。

また、繊維状であるから、お茶パックのように液透性を必要とする用途にも使用できる。

また、この紙が多用されることにより、水溶性多糖類の使用量拡大につながる効果がある。

更に、本発明のバインダー繊維によれば、ほとんどすべての水溶性多糖類を原料とすることができる。

そして、本発明の製造方法によれば、繊維状沈殿物を抄造して紙状としこれを乾燥するのであるから、装置が簡単になり、燃費も少なくてすむ。

〔実施例〕

以下、実施例について説明する。

実施例1

寒天1部及びカラギナン1.5部を水97.5部に加え加热攪拌して溶解し、50℃の多糖類水溶液を作り、次に、95重量%のエタノールを40℃に加熱する。このエタノール中に、ギヤーポンプ、吐出量10cc/min、圧力1.2kg/cm<sup>2</sup>にて、ノ

寒天2部、キサンタンガム0.7部及びローカストビーンガム1.3部を水96部に加えて、実施例1と同様な方法にて水溶性多糖類よりなる紙を作る。

実施例6

キサンタンガム2.5部、ローカストビーンガム1.5部を水96部に加えて実施例1と同様な方法にて水溶性多糖類よりなる紙を作る。

実施例1～5により20cm角の水溶性多糖類よりなる紙がそれぞれ得られた。これらの紙は、いずれも寒天状の外観を呈する柔軟なものであった。また、これらの紙は水に分散させると、速やかに分散した。実施例6の紙は20℃の水中にて溶解したような状態になった。しかしながら、この分散液、溶解液は粘着性が低かった。なお、実施例1～6により得られた紙の物性を次表に示す。

（以下余白）

|       | 坪量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 厚さ<br>(mm) | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 溶解性<br>20°C |
|-------|---------------------------|------------|----------------------------|-------------|
| 実施例 1 | 62.3                      | 0.12       | 0.98                       | 溶解せず        |
| 実施例 2 | 60.1                      | 0.11       | 1.00                       | 長時間浸漬により溶解  |
| 実施例 3 | 63.6                      | 0.10       | 1.10                       | 溶解せず        |
| 実施例 4 | 65.0                      | 0.11       | 0.90                       | 溶解          |
| 実施例 5 | 70.0                      | 0.15       | 0.95                       | 溶解せず        |
| 実施例 6 | 68.0                      | 0.11       | 1.05                       | 溶解          |

## 特許出願人

伊那食品工業株式会社

代理人 井理士 唐木淨治